

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

新成分系発熱型フロントパウダーによる 鋼品質の改善

Improvement of Steel Quality by New Developed
Exothermic Starter Mold Powders

伊 藤 純 哉
Junya ITO

山 崎 聡
Satoshi YAMASAKI



新成分系発熱型フロントパウダーによる鋼品質の改善

Improvement of Steel Quality by New Developed Exothermic Starter Mold Powders

伊 藤 純 哉^{*1} 山 崎 聡^{*2}
Junya Ito Satoshi YAMASAKI

要 旨

鋼の連続 casting の初期には casting 安定化と品質向上のため、モールド内の潤滑と溶鋼表面の保温性を重視した発熱型フロントパウダーが使用される場合が多い。しかし、鋼種や本体パウダーの特性から課題は未だに存在し、生産性を低下させていることからフロントパウダーの改良を行った。中炭素鋼用は高塩基度組成により鑄片の緩冷却性能を向上させ、鑄片割れ抑制効果を発揮する。極低炭素鋼用においてはカーボンかつ酸化鉄を無添加とすることによりカーボンピックアップ抑制効果を発揮する。超高粘度本体用に合わせてフロントパウダーも超高粘度化し、混在時の特性ギャップを解消して鋼品質を維持する。これらの特徴ある発熱型フロントパウダーの適用は casting 初期の生産性向上に期待ができる。

Abstract

In the initial phase of continuous steel casting, exothermic starter mold powders are often used to stabilize the casting operation and improve steel quality. This exothermic starter powder is designed to offer superior lubrication in the mold and improved thermal insulation on the surface of molten steel. However, a conventional exothermic starter powder will not necessarily solve the issues specific to steel grades, such as cracking on medium carbon and peritectic steel and carbon pick-up on ultra-low carbon steel. Additionally, it is undesirable to mix a low viscosity starter powder with a ultra-high viscosity running powder because of the large differences in their properties. New starter powders have been developed to solve the issues for each casting condition. The newly developed high basicity exothermic starter powder for medium carbon steel is expected to reduce steel strand surface cracks during the unstable condition during startup. Also the newly developed exothermic starter powder for ultra-low carbon steel was designed to be carbon-free and iron oxide-free to reduce carbon pick-up. Finally, a new ultra-high viscosity exothermic starter powder was developed to match with ultra-high viscosity running powder for better compatibility.

1. 緒言

鋼の連続 casting 用モールドパウダーはモールド内で溶鋼上に添加され、溶鋼から熱を受けて熔融し、モールドと凝固シェルの間に流入して消費される。

その間、モールドパウダーは①溶鋼の再酸化防止、②溶鋼

1. Introduction

Mold powder is added to the surface of molten steel in the mold and melts by virtue of heat from the molten steel. Melted powder slag flows into the gap between the mold wall and the solidified steel

^{*1} 技術研究所 第3研究部 第2研究室 室長 General Manager, Mold Powder R&D Sec., Research Dept. No.3, Research Center

^{*2} 技術研究所 第3研究部 第2研究室 Mold Powder R&D Sec., Research Dept. No.3, Research Center

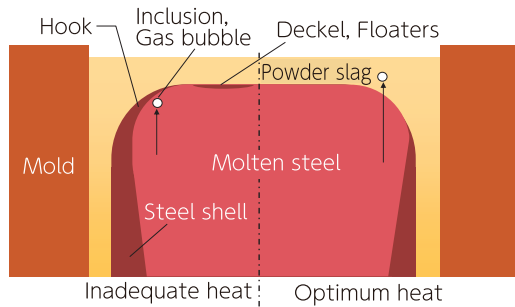


Fig. 1 Image of the influence of insulation property on inclusion.

表面の保温作用, ③溶鋼中から浮上してきた脱酸生成物等の吸収, ④モールドと凝固シェルの潤滑作用, ⑤凝固シェルからモールドへの抜熱制御の役割を果たし, 連続 casting の操業安定性と鋼の品質向上に大きく貢献する。

ここで, 連続 casting 初期においては, 定常域よりもモールド内の温度が低く, かつモールド内の溶鋼湯面状況などが不安定であることから, 操業や鑄片品質において問題が発生しやすい環境にある。鑄造初期に発生しやすい問題として Fig.1 に示すようにモールド内の溶鋼温度低下による溶鋼表面の凝固(ディッケル)の発生や, 爪状凝固シェルの過剰成長による金属酸化物や気泡などの介在物のトラップが挙げられる¹⁻³⁾。

また, モールドからも冷却を受けるモールドパウダーは溶融しがたく, 溶鋼上への溶融スラグの供給が遅れやすくなる。溶融スラグ層の形成遅れは, モールドパウダーと溶鋼の直接接触によるカーボンピックアップや, モールド-凝固シェル間へのスラグ流入不足による鑄片の潤滑不良, 不均一抜熱を発生しやすくなる。これらの鑄造初期特有の問題は, 鋼の鑄片品質を著しく低下させ, 生産性の悪化を引き起こす要因となる。

これらの問題を解決させるため, 一般的に鋼の連続 casting 初期には本体用モールドパウダーとは異なる発熱型フロントパウダーが適用されてきた^{3,4)}。発熱型フロントパウダーは金属と酸化剤を含んだモールドパウダーであり, 溶鋼からの受熱により生じる金属と酸化剤間の酸化還元反応熱を利用したものである。発熱型フロントパウダーは自身の反応熱により溶鋼表面において高い保温性を発揮し, 溶鋼湯面凝固(ディッケル)や爪状凝固シェルの成長を抑制する。また, 発熱を利用して迅速に溶融し, 溶融層を形成することでカーボンピックアップの防止, 鑄片の潤滑性向上, 均一抜熱による表面割れ抑制などに効果を発揮する。ここで, 一般的な発熱型フロントパウダーの溶融後スラグの主な成分と特性を Table 1 に示す。発熱型フロントパウダーAは

shell.

During this process, mold powder performs the following roles: 1) Protection of the molten steel surface from oxidation, 2) Thermal insulation of the surface of the molten steel, 3) Absorption of non-metallic inclusions that floats to the surface of the molten steel, 4) Lubrication between the mold and the solidified shell, 5) Heat removal control between the mold and steel shell.

Through these phenomena, the mold powder contributes significantly to the operational stability and improvement of steel quality in continuous casting.

During the startup of a continuous casting machine, the temperature in the mold is lower than in steady state casting, and the molten steel level in the mold tends to be unstable. Thus, the start of casting is prone to have operational and steel quality issues. Fig. 1 shows the typical issues that can occur during start-up of casting.

One of these issues is the solidification of the molten steel surface (Deckel or floaters) due to the low temperature of the molten steel in the mold.

In addition, inclusion defects can result from entrapment of inclusions such as metal oxides and gas bubbles into the excessive formation of a nail shaped steel shell (hook)¹⁻³⁾.

The cold mold temperature at start-up inhibits mold powder melting which can result in slow generation of the molten slag layer.

Insufficient molten slag layer thickness can lead to carbon pick-up from the mold powder to molten steel due to direct contact between the un-melted mold powder and the molten steel. Also, insufficient slag flow can cause poor lubrication in the mold and non-uniform heat transfer to the mold wall. These issues can result in significant steel quality downgrades and poor productivity.

To help solve these issues during casting startup, exothermic starter mold powder has been used^{3,4)}. The exothermic starter powder contains a metal material and oxidants which generates heat from the oxidation reaction between the two. The reaction is initiated by the heat received from the molten

Table 1 Typical property of conventional exothermic starter mold powder

	Standard type Starter Powder A
Chemical Composition / %	
SiO ₂	35
CaO	28
Fe ₂ O ₃	12
T.C	1.2
CaO/SiO ₂	0.8
Viscosity / Pa·s	0.26
Crystallization Temp. / °C	1000
Shape	Fine Powder

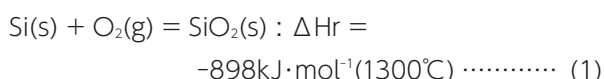
モールド-凝固シェル間へのスラグフィルムを介した液体潤滑性の供給を重視するためMgO、Na₂O、Li₂O、F等の高融剤組成かつ低塩基度(CaO/SiO₂= 0.8-1.0)組成に設計されている。このような組成は汎用的であり、極低炭素鋼から高炭素鋼まで広い鋼種成分範囲に適用されている。さらに形状は未造粒の粉末で提供されている。

しかし、発熱フロントパウダーAに代表される従来品では①中炭素鋼(C: 0.16-0.25%)や亜包晶鋼(C: 0.08-0.15%)における鋳片表面割れの発生(以降、亜包晶鋼は中炭素鋼に統一)、②極低炭素鋼(C: <0.01%)におけるカーボンピックアップの発生、さらに③特性差が大きい本体用モールドパウダー、特に高粘度品の適用時において混在域での鋳片品質が悪化するといった課題があった。

本報告では、これらの課題を解決するために開発した特徴的な発熱型フロントパウダーを紹介する。

2. フロントパウダーの発熱システム

発熱フロントパウダーにおける発熱は式(1)に示すような金属の酸化反応から得ている。金属原料は一般的には金属シリコンやシリコン-カルシウム合金などが使用される。また、酸化剤原料には酸化鉄あるいは硝酸塩や炭酸塩などの化合物を用いる。これらの発熱反応はフロントパウダーの加熱により開始され、熔融段階までに完結し、原料は全て熔融スラグとなるように調整されている。



添加する酸化剤の種類や添加量により金属の発熱開始温度と発熱のピーク温度、また発熱速度は異なる。

Fig.2に発熱挙動評価試験の概略図を示す。発熱フロントパウダーのサンプルをアルミナ製の坩堝に充填し、縦型環状炉中に急挿入し加熱する。そのサンプルの表層から

steel. The exothermic starter powder has a high heat-insulation property on the surface of molten steel, and by its own reaction it generates heat and prevents molten steel surface freezing and/or excessive hook growth. The heat generated also contributes to the rapid melting of the mold powder, and thereby promotes the formation of a molten slag layer. The thicker molten slag layer formed is effective in preventing carbon pick-up, improving the lubrication of the strand, and it results in preventing surface cracking by providing uniform heat removal. Table 1 shows the composition and properties of the molten slag of a typical exothermic starter powder. Exothermic starter powder A is designed with a low basicity (CaO/SiO₂ = 0.8-1.0), and with high amount of fluxes such as MgO, Na₂O, Li₂O, F, added to enhance lubrication. This composition is applicable to a wide range of steel grades from ultra-low carbon steel to high carbon steel without having operational issues. Furthermore, exothermic starter powder is provided in fine powder form - i.e. ungranulated.

However, conventional products such as exothermic starter powder A still have the following limitations: 1) Cracking on the surface of cast strand on medium carbon steel grades (C: 0.16-0.25 %) and peritectic steel grades (C: 0.08-0.15 %, Included in medium carbon grades after this section), 2) Carbon pick-up on ultra-low carbon steel (C: <0.01 %), 3) Potentially large differences in physical properties such as viscosity between starter and running that may cause quality and operational issues during transition.

This report introduces several unique exothermic starter powders that have been developed to solve these issues.

2. Exothermic System for The Starter Powder

The heat in exothermic starter powder is obtained by the oxidation reaction of metals as shown in equation (1). Generally, metallic silicon or silicon-calcium alloys are used as exothermic agent, and Iron oxides, nitrates and carbonates are used as oxidants.

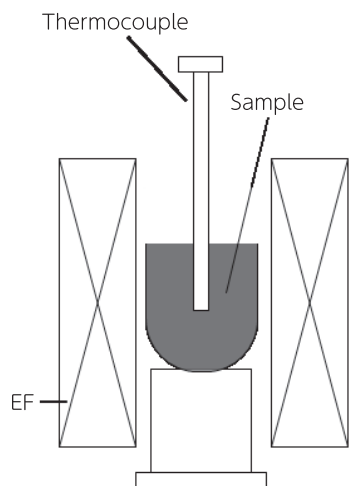


Fig. 2 Experimental equipment of exothermic reaction.

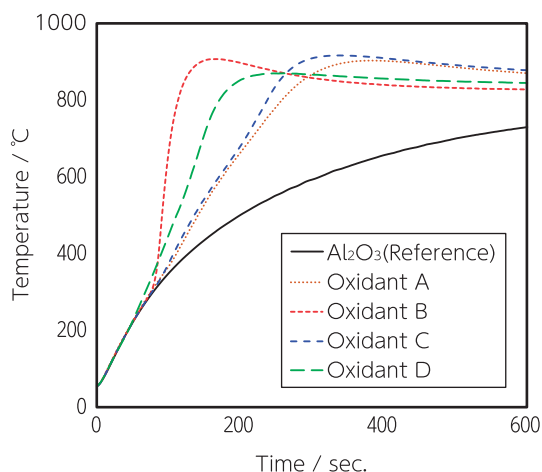


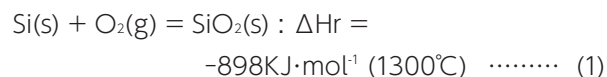
Fig. 3 Effect of oxidant on exothermic reaction.

20mm位置の温度をアルミナ保護管内のR型熱電対で連続的に測定した。さらに、加熱時に変化が生じない仮焼アルミナ粉末をリファレンスとして用い、示差熱測定の方法により発熱挙動を測定した。以下は便宜的に示差熱測定と記述する。Fig.3に金属シリコン量を一定とし、さらに同量の各酸化剤を含有させたサンプルの900℃加熱時の示差熱試験結果を示す。

示差熱測定の結果、発熱反応や速度は酸化剤の種類によって異なることがわかる。調査の結果、A、CおよびDに示す酸化鉄や炭酸塩類は加熱開始から最高到達温度までおおよそ250秒～390秒と発熱反応が比較的緩やかに進行するのに対して、硝酸塩Bは160秒程度で最高温度に到達し急激な発熱反応を示した。

発熱挙動の異なる数種類の酸化剤を組み合わせ使用す

These exothermic reactions are ignited by heating in the mold, and typically are completed by the melting stage. Raw material contents are adjusted to become the desirable molten slag chemistry.



The starting point of the exothermic reaction, the peak temperature, and the reaction speed depend on the types and amounts of oxidants.

Fig. 2 shows a schematic diagram of the exothermic behavior using differential thermal analysis (DTA). A sample of exothermic starter powder is filled into an alumina crucible and heated by rapid insertion into a vertical annular electric furnace. The temperature at 20 mm from the surface of the sample is continuously measured with an R-type thermocouple in an alumina tube. The exothermic behavior is measured by a method applying the principle of DTA. In this measurement, calcined alumina powder that does not melt nor react during heating is used as a reference. Fig. 3 shows the results of the DTA for samples containing a constant amount of metallic silicon and the same addition of each different oxidant at 900℃. Sample A is iron oxide, B is nitrate, C and D are carbonates, respectively.

The results of the DTA test indicate that the heat generated and the speed of the exothermic reaction are varied by type of oxidant added. Iron oxides and carbonates show a relatively slower reaction that takes about 250 to 390 seconds from the start of heating to the maximum temperature. On the other hand, nitrate shows a rapid exothermic reaction reaching the maximum temperature in about 160 seconds.

By using a combination of several oxidants with different exothermic behavior, it is possible to adjust the exothermic speed, melting rate, and melting properties to be appropriate for specific casting conditions.

ることで、各鑄造条件に適切な発熱速度、溶融速度および溶融性状の調整が可能である。

3. 中炭素鋼用の発熱型フロントパウダー

3. 1 中炭素鋼の鑄造初期の課題

中炭素鋼の主な欠陥に鑄片割れが挙げられる。中炭素鋼は凝固時に $\delta \rightarrow \gamma$ 変態を伴うため鋼の収縮率が大きく、凝固シェルの生成が不均一に進行しやすいために、中炭素鋼の鑄造では鑄片表面の割れが発生しやすくなる^{5,6)}。

さらに、モールド内冷却が強い鑄造初期は、定常域と比較して鑄片表面割れが発生しやすい傾向がある。従来の潤滑性を重視した一般的な低塩基度組成のフロントパウダーではスラグフィルム中の結晶生成量が不十分であり、緩冷却不足となり鑄片縦割れの発生が課題であった。

3. 2 中炭素鋼用の発熱型フロントパウダーの考え方

一般的に中炭素鋼の鑄片表面割れを防止するためには、モールド内鑄片の冷却を緩冷却化することで均一な初期凝固シェルの形成させることが有効である。モールドパウダー成分の塩基度(CaO/SiO_2 比率)を高く設定し、伝熱抵抗となるスラグフィルム中の結晶層厚みを厚く形成することによって緩冷却効果が高くなる⁷⁾。このことから、本体用モールドパウダーにおいては高塩基度品($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.2-1.5$)の適用が進められてきた^{7,8)}。当社ではさらに高速鑄造用として、超高塩基度組成($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.8$ 以上)のモールドパウダーを開発した。この超高塩基度組成モールドパウダーは鑄造速度2.0m/minを超える中炭素鋼の場合でも、鑄片割れ抑制に実績を持つ⁸⁾。

3. Exothermic Starter Powder for Medium Carbon Steel

3. 1 Typical issues on medium carbon steels at cast start

The main defect seen with medium carbon steel is longitudinal cracking on the steel strand surface. The surface crack is caused by uneven solidification of the solidified steel shell due to the $\delta \rightarrow \gamma$ phase transformation occurring which is associated with high solidification shrinkage^{5,6)}. Furthermore, steel surface cracks tend to occur at cast start more than steady state because of excess heat removal in the mold. The main issue of using a conventional starter powder for medium carbon steel is longitudinal cracking on the steel surface. This issue is caused by the fact that the conventional starter powder has a low basicity composition that emphasizes lubrication. Consequently, insufficient crystal formation to control the heat transfer through the slag film occurs.

3. 2 Concepts for exothermic starter powder for medium carbon steel

Generally, in order to prevent surface cracking on medium carbon steel grades, it is effective to generate a uniform initial solidified shell by softer heat removal in the mold. This reduced heat removal is enhanced by forming a thicker crystalline layer in the slag film with a high basicity (CaO/SiO_2 ratio) in mold powder components. The crystal layer works to create heat transfer resistance⁷⁾. For this reason, running powders with high basicity ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.2-1.5$) have been applied^{7,8)} as well as ultra-high basicity compositions ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.8$ or higher) that have been developed for high-speed casting. These ultra-high basicity mold powders have been proven to achieve casting speed of over 2.0 m/min with lower surface crack occurrence⁸⁾.

It is considered that reducing heat removal by utilizing high basicity or ultra-high basicity design is effective in prevention of surface cracking at cast start as well as steady state of casting.

The heat removal property of a conventional

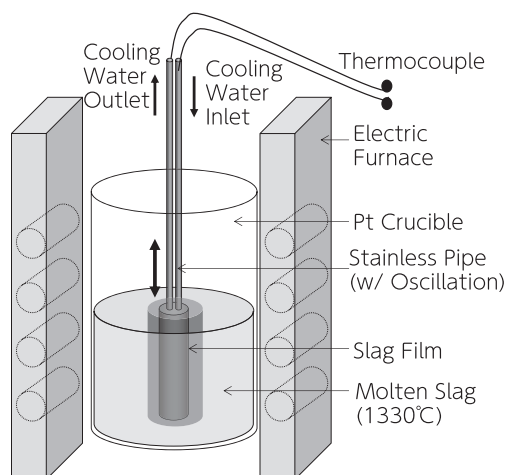


Fig. 4 Schematic image of slag film simulator.

鑄造初期の鑄片表面割れ抑制も、定常域で使用されるモールドパウダーと同様にフロントパウダーにおいても高塩基度組成あるいは、超高塩基度組成による高い緩冷却特性を発揮させることが有効と考えられる。

従来のフロントパウダー($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.8$)と高塩基度パウダー($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.2$)の抜熱抑制能力をラボ抜熱試験にて評価した。Fig.4に評価に用いたスラグフィルムシミュレーターの概略図を示す。実験はパウダーサンプルを電気炉内の白金のつぼ中に 1330°C で溶融させ、 $\phi 10\text{mm}$ のステンレスパイプを 40mm 浸漬し、 $\pm 4\text{ mm}$ のストロークで 100cpm のオシレーションを与えて行った。浸漬時間は 180秒 とし、冷却水の入口および出口の温度を熱電対で連続的に測定し、その温度差から抜熱速度を算出した。Fig.5に評価結果を示す。高 CaO/SiO_2 組成の抜熱速度は低くなり、高い緩冷却性能が示唆された。

さらに、高塩基度組成は融点や結晶化温度(凝固温度)が高くなるため、溶けにくく、かつ凝固しやすくなる傾向がある。Fig.6に高周波誘導炉内でするつぼ内に溶融させた 1480°C の銑鉄上に、従来の発熱システムを付与させた高塩基度フロントパウダーサンプルを投入して観察した結果を示す。溶融末期のスラグ表面を観察すると矢印で示したような暗い半凝固部分が多く生成した。この溶融状態では実機鑄造において溶融の遅延やスラグベアが発生しやすくなる懸念が高まる。そのため、高塩基度組成の発熱フロントパウダーは溶融性状や溶融速度にも注意する必要があることが判明した。種々の金属量や酸化剤調整の結果、Fig.7に示すように、高塩基度組成でも良好で速やかな溶融性状を実現させた。

3. 3 高塩基度発熱型フロントパウダー品質例

実用化された高塩基度タイプのフロントパウダー組成例

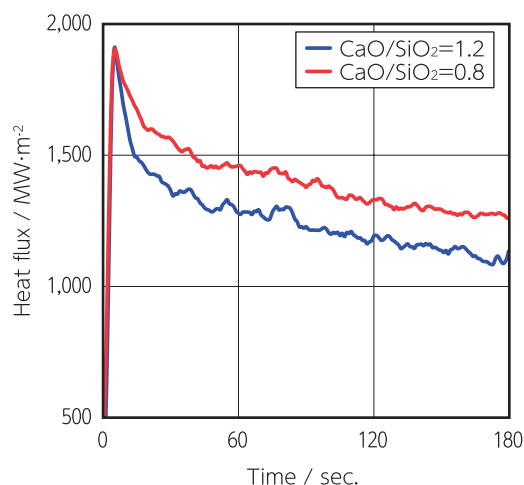


Fig. 5 Heat flux results.

starter powder ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.8$) and a high basicity starter powder ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.2$) were evaluated by a heat removal simulation test. Fig. 4 shows a schematic diagram of the slag film simulator used for the evaluation.

A stainless-steel pipe of 10mm diameter with a water cooling channel was immersed into molten powder slag for 40mm and given an oscillation of 100 cpm with a stroke of $\pm 4\text{ mm}$. The immersion time was 180 seconds , and the temperatures at the inlet and outlet of the cooling water were continuously measured with thermocouples. The heat removal rate was calculated from the temperature difference of the cooling water. As shown in Fig. 5, the heat removal rate of the high CaO/SiO_2 composition was lower than that of the low basicity sample.

In addition, the melting system of the high basicity designed starter powder was examined. Typically, high basicity compositions have a higher melting temperature and crystallization temperature (solidification temperature), making them more difficult to melt and easier to solidify. Fig. 6 shows the observation of a high basicity starter powder sample with a conventional exothermic system on a molten iron at 1480°C in a crucible inside a high-frequency induction furnace. This result shows that conventional exothermic system caused many dark portions which are semi-solidified areas (indicated by arrows), on the surface of the slag at the end of melting process. The mold powder products that

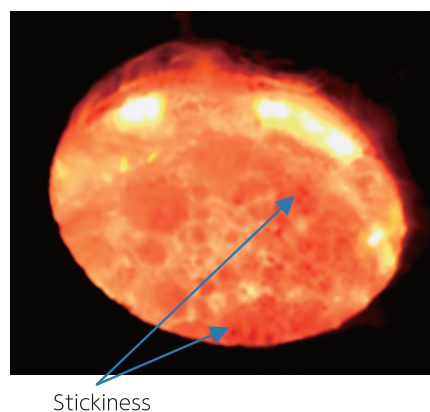


Fig. 6 Stickiness of molten slag.

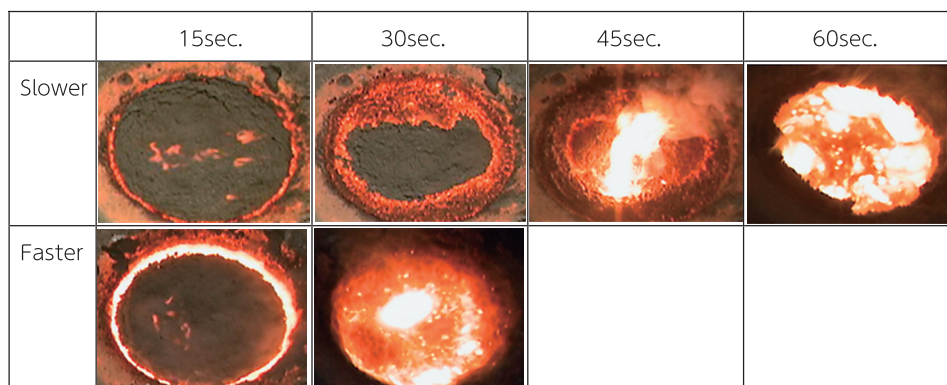


Fig. 7 Melting speed on exothermic starter powder for medium carbon grades.

Table 2 Developed high basicity exothermic starter mold powders

	High Basicity Starter Powder B	Ultra-High Basicity Starter Powder C
Chemical Composition / %		
SiO ₂	31	24
CaO	37	42
Fe ₂ O ₃	11	15
T.C	1.4	1.0
CaO/SiO ₂	1.2	1.8
Viscosity / Pa·s	0.15	0.05
Crystallization Temp. / °C	1150	1175
Shape	Fine Powder	Fine Powder
Application	Medium Carbon	Medium Carbon High speed casting

をTable 2に示す。

高塩基度発熱型フロントパウダーBは中炭素鋼用としてスラブからブルームやビームブランクの casting に幅広く適用可能である。従来の低塩基度品よりも緩冷却効果が高く鑄片割れ抑制効果が期待できる。発熱型フロントパウダーCはさらに塩基度が高い「超高塩基度」であり、鑄片割れ抑制効果を高めている。この発熱型フロントパウダーCは、鑄造初期の鑄造加速度の高い高速鑄造や鑄片割れがより発生しやすい亜包晶鋼種などに好適である。

4. 極低炭素鋼用の発熱型フロントパウダー

4.1 極低炭素鋼の鑄造初期の課題

極低炭素鋼で鑄片品質において、カーボンピックアップによる品質欠陥が課題となる。カーボンピックアップはモールドパウダー中のカーボンが溶鋼中にドロップすることで生じる鑄片品質欠陥であり、溶鋼上の溶融スラグ層厚みが薄い場合に未溶融パウダーと溶鋼が直接接触すること

have this type melting behavior may cause delay of melting and/or slag roping in the actual casting. Therefore, it is necessary to pay attention to the melting properties and melting speed in the exothermic starter powder with high basicity. By adjusting the metal contents and the oxidants, smooth melting has been achieved even with these high basicity compositions, as shown in Fig. 7.

3.3 Example of high basicity exothermic starter powder

Examples of high basicity type starter powder that have been put into practical use are shown in Table 2.

The developed high basicity exothermic type starter powder B is widely applicable for medium carbon grade casting on slab, bloom, and beam blank. It can provide softer heat removal than

で発生すると考えられている⁹⁾。溶融スラグ層が形成され、溶鋼と未溶融パウダーの接触が遮断されてからは溶鋼の注入によって鋼中炭素濃度が希釈されていくが、希釈が十分に進むにはかなりの時間を要する。一般にカーボンピックアップの対策としては、モールドパウダーの溶融速度を速めることで適切な厚みの溶融層を形成させ、モールドパウダーと溶鋼の直接接触を防止させることが有効である。

多くの発熱型フロントパウダーは遊離カーボン原料を無添加とし、溶融速度を速く設定しているが、極低炭素鋼のカーボンピックアップ抑制には不十分であった。従来の発熱型フロントパウダーは酸化剤として酸化鉄を含んでいるが、Fig.8に示すように発熱反応において金属によって還元された粒状の鉄(以下、粒鉄)となって溶融スラグ中や溶鋼中にドロップすると考えられている^{4,10)}。この時、Fig.9に示すように粒鉄の一部は、未溶融パウダー中に普遍的に分散し基材原料を被覆しているカーボン原料や炭酸塩、不純物などのカーボンと反応し Fe_3C となって溶鋼中にドロップすると考えられるため、鑄造初期のカーボンピックアップ

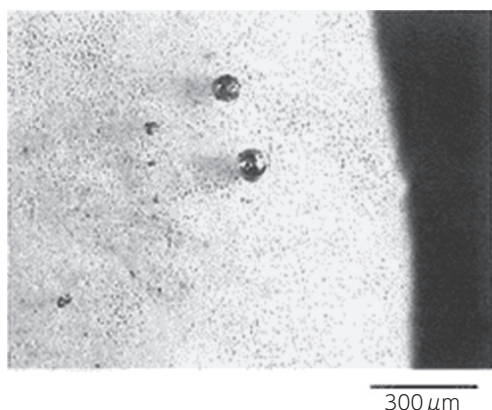


Fig. 8 Iron Particles in powder slag film¹⁰⁾.

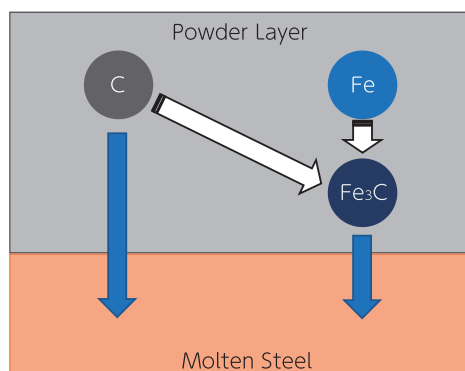


Fig. 9 Image of carbon pickup via iron particle droplet.

conventional low basicity type starter powders. It is expected to minimize cracking of the steel strand surface.

The developed exothermic starter powder C is “Ultra-high basicity” type which can enhance softer heat removal. “Ultra-high basicity” exothermic starter powder C is suitable for casting conditions that are more prone to cracking of the cast strand, such as high-speed casting that requires high acceleration during the start-up and/or peritectic steel grades.

4. Exothermic Starter Powder for Ultra Low Carbon Steels

4. 1 Typical issues on ultra-low carbon steels at cast start

One of the issues in the quality of ultra-low carbon steel castings is carbon pick-up. Carbon pick-up is a quality defect that is caused by carbon in mold powder migrating into molten steel. Carbon pick-up is believed to be caused by direct contact between the unmelted powder and the molten steel when the thickness of the molten slag layer on the molten steel becomes too thin⁹⁾. After a molten slag layer is formed on the molten steel, it acts as a barrier so that contact between the molten steel and the unmelted powder is prevented. Thus, a high melting speed is effective in forming adequate thickness of molten slag layer in timely manner.

Many exothermic starter powders contain no free carbon materials and have a fast melting rate, but they still fail to reach to the goal of carbon pick-up prevention on ultra-low carbon steel. This is because conventional exothermic starter powders contain iron oxide and carbonates. As shown in Fig.8, iron oxide is considered to enter into molten slag or molten steel as iron droplets that have been reduced by the metal in an exothermic reaction^{4,10)}. As shown in Fig.9, a part of the iron particle is considered to be universally dispersed in the un-melted powder and reacts with carbon containing materials that coat the base material, such as carbonates and residual impurity carbons, and subsequently fall into the molten steel as Fe_3C . This formation and transfer of Fe_3C is assumed to be one of the reasons for carbon

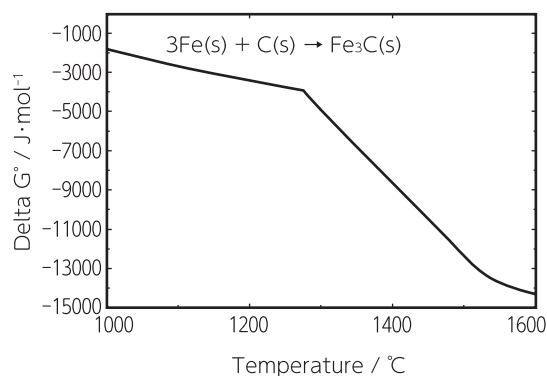
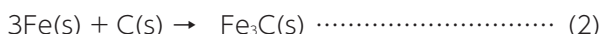


Fig. 10 The relationship between the Gibbs free energy and temperature of reaction Fe and C.

プの一要因となっていると推測した。粒鉄とカーボンの反応を式(2)に示し、反応におけるギブスの自由エネルギーと温度の関係をFig.10に示す。粒鉄は球状の形状であることから酸化還元反応により生成された段階で融体であると考えられるが、Fig.10からFeの融点1538℃より高温の条件でFeとCの反応によるFe₃Cの生成が進行することがわかる。



4. 2 極低炭素鋼用の発熱型フロントパウダーの考え方

カーボンを含んだ粒鉄の溶鋼へのドロップを抑制するために、酸化剤として使用される酸化鉄を無添加とした。さらに、パウダーと溶鋼の直接接触した場合のカーボンピックアップを防ぐためにカーボン含有量を不可避不純物レベルまでに低下させた。

4. 3 カーボンピックアップ抑制タイプの発熱型フロントパウダーの品質例

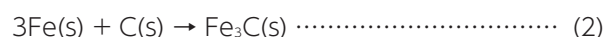
Table 3に極炭素鋼などカーボンピックアップ対策が必要な鋼種向けとして開発した発熱型フロントパウダーDを示す。酸化剤の配合を最適化させることにより、鑄造初期のカーボンピックアップの要因を排除しつつ、従来品と同等のパフォーマンスを発揮する品質である。

5. 超高粘度特性の発熱型フロントパウダー

5. 1 超高粘度モールドパウダーの特徴と鑄造初期の課題

当社ではブルームやビームブランクといった小断面モールドを中心に超高粘度モールドパウダー、ブランド名“PRIOS”シリーズを展開している¹¹⁾。PRIOSは1.0Pa・s以上の超高粘度を特徴としている。高粘度スラグであることでスラグの破断による焼き付きを防止、使用量低減による

pick-up at the start of casting. The reaction between iron particle and carbon is shown in equation (2), and the relationship between Gibbs free energy change and temperature in the reaction is shown in Fig. 10. Because the iron particles are spherical in shape, it is considered to be a molten at the stage of formation by the redox reaction. In addition, Fig. 10 shows that the formation of Fe₃C by the reaction between Fe and C proceeds at a temperature higher than the melting point of Fe, 1538℃.



4. 2 Concepts for exothermic starter powder for ultra low carbon steel

The method to control the drop of carbon-containing iron particles into the molten steel is to eliminate iron oxides as an oxidizing agent. In addition, the free carbon content is reduced to the impurity level to prevent carbon pick-up in the case of direct contact between the powder and molten steel.

4. 3 Example of exothermic starter powder for prevention of carbon pick-up

Table 3 shows the newly developed exothermic starter powder D for steel grades that strictly require prevention of carbon pick-up, such as ultra-low carbon steel. By optimizing the oxidizing agent, the starter powder can eliminate the factors that cause carbon pick-up and maintain the same performance as the conventional starter powder for lubrication and heat generation.

5. Exothermic Starter Powders with Ultra-high Viscosity Characteristics

5. 1 Typical issues at cast start with ultra high viscosity running mold powder

Ultra-high viscosity mold powders, brand name “PRIOS”, have been developed and mainly used for small size mold casting including bloom and beam blanks¹¹⁾. PRIOS is characterized by ultra-high viscosity which is 1.0Pa·s or higher. The high viscosity slag provides various advantages, such as prevention of sticking, reduced application costs by lower consumption rate, extension submerged entry nozzle life with reduce erosion rate, and ensuring uniform slag flow between the mold and the solidified

Table 3 Developed C and Fe free exothermic starter mold powder

	Carbon/Iron free Starter Powder D
Chemical Composition / %	
SiO ₂	35
CaO	29
Fe ₂ O ₃	Trace
T.C	Trace
CaO/SiO ₂	0.8
Viscosity / Pa·s	0.26
Crystallization Temp. / °C	1000
Shape	Fine Powder
Application	Ultra-Low Carbon IF Grade Enameled Steel Stainless

コスト低減, 浸漬ノズル溶損量の低減, モールドと凝固シェル間への均一なスラグ流入など様々な利点を供与する¹¹⁾。また、PRIOSは超高粘度特性を達成するために低塩基度CaO/SiO₂ ≤ 0.8に設定されているものが多い。

一般的な発熱フロントパウダーの塩基度CaO/SiO₂範囲は0.8以上, また粘度は比較的低い0.5Pa·s以下に設定されている。したがって, 本体用モールドパウダーとして超高粘度品が適用される鑄造において, 一般的な低粘度スラグ組成の発熱フロントパウダーを適用すると, スラグ粘度差が大きくなり, パウダー切り替わり時期の混在時に意図しない特性となる。低粘度と高粘度スラグの混在によりモールドと凝固シェル間へのスラグ流入性が不均一になり, 本来の高粘度モールドパウダーの特徴であるスラグ均一流入性能が損なわれる。

5. 2 超高粘度特性の発熱フロントパウダーの考え方

先述の課題に対する対策として, 高粘度本体用モールドパウダーに合わせた, もしくは近い高粘度スラグ特性を持つ発熱フロントパウダーの適用が効果的である。一方, 高粘度特性を持つモールドパウダーは鑄造初期時の低温条件ではスラグ粘度が上昇し潤滑不良の懸念があるが, 未熔融層からの発熱反応による熱供給で適正な粘度維持が可能となり, 流れ込みが安定し潤滑不良は発生しない。

5. 3 超高粘度発熱フロントパウダー品質例

Table 4に開発した高粘度組成の発熱フロントパウダーの一例と, その鑄造に組み合わせられて使用される本体モールドパウダー組成を示す。発熱型フロントパウダーEは発熱によるスラグ温度上昇の効果により, モールドと凝固シェル間へのスラグ均一流入性および潤滑性の向上が期待

steel shell¹¹⁾。In order to gain the ultra-high viscosity properties, PRIOS series have been developed with a lower basicity, CaO/SiO₂ ≤ 0.8. On the other hand, the basicity range of conventional exothermic starter powders is above 0.8 and the viscosity is below 0.5 Pa·s. Therefore, conventional exothermic starter powder is undesirable when casting with these ultra-high viscosity running powders. If the difference in slag viscosity between the starter powder and the running powder is too large, then the characteristics of these powders can fall short at transition. The mix of low viscosity and high viscosity slag results in non-uniform slag inflow between the mold and the solidified shell. The situation can impair the uniform slag inflow performance that is expected from the original design characteristics of high viscosity mold powder.

5. 2 Concepts for ultra high viscosity exothermic starter powder

As a solution for those issues, applying high viscosity exothermic starter powder that has similar characteristics of the running powder is effective. We should note that the cold conditions at cast start will tend to increase slag viscosity in mold during which could cause a lack of lubrication. However, because of the heat generated from the exothermic reaction and the thermal insulation from the unmelted layer, a temperature profile is achieved such that an adequate viscosity range is achieved. This stabilizes the slag inflow for prevention of lubrication problems.

5. 3 Example of ultra high viscosity exothermic starter powder

Table 4 shows an example of a high viscosity exothermic starter powder and the composition of the running powder used in actual casting. The developed exothermic starter powder E is expected to improve the slag inflow uniformity and lubrication by the exothermic addition.

6. Conclusion

This report introduced a series of newly developed exothermic starter powders to solve the issues of steel quality at cast start. Exothermic

Table 4 Developed high viscosity exothermic starter mold powder

	High Viscosity Starter Powder E	Running High Viscosity
Chemical Composition / %		
SiO ₂	44	42
CaO	30	29
Fe ₂ O ₃	Trace	Trace
T.C	4	8
CaO/SiO ₂	0.7	0.7
Viscosity / Pa·s	2.0	2.0
Shape	Fine Powder	Granule
Application	Bloom, Beam Blank	Bloom, Beam Blank

できる品質である。

6. まとめ

鑄造初期特有の鑄片品質課題を解決するために開発された新成分系の発熱フロントパウダーについて紹介した。従来、保温性や潤滑性能重視で成分や特性差が比較的小さかった発熱フロントパウダーは本体用と同様に特色ある成分系に発展している。そして、これらの特色ある発熱フロントパウダーは日本国内外の各所で課題解決に貢献し、好評を得て使用されている。

starter powders have been developed into distinctive component systems similar to running powders. These newly developed exothermic starter powders have contributed to solving issues in steel mills in Japan and abroad and have shown excellent performance.

References

- 1) H. Kimura: Shinnittetsu Giho No. 351, 59 (1994).
- 2) H. Yasunaka, R. Yamanaka, T. Inoue, T. Saito: Tetsu-to-Hagane, **81** 529 (1995).
- 3) T. Takaoka, K. Yoshioka, H. Tanabe: CAMP-ISIJ, 9, 841 (1996).
- 4) K. Ichikawa, O. Nomura, A. Morita: Shinagawa Technical Report, **34** (1991).
- 5) T. Matsumiy, T. Saeki, J. Tanaka, T. Ariyoshi: Tetsu-to-Hagane, **68** 1782 (1982).
- 6) Y. Sugitani, N. Nakamura: Tetsu-to-Hagane, **65** 1702, (1979).
- 7) K. Ichikawa, O. Nomura: Shinagawa Technical Report, **32** (1989).
- 8) T. Omoto, H. Ogata, J. Ito: Shinagawa Technical Report, **49** (2006).
- 9) S. Yamashita, T. Suzuki: Shinagawa Technical Report, **58** (2015).
- 10) A. Morita, T. Omoto, W. Lin: Shinagawa Technical Report, **40** (1997).
- 11) Y. Iwamoto: Shinagawa Technical Report, **54** (2011).